

Method of producing cyclic, alpha, beta-unsaturated ketones

Publication number: DE19911169

Publication date: 2000-09-14

Inventor: FISCHER ROLF (DE); PINKOS ROLF (DE)

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:






- international: *C07B61/00; C07C45/65; C07C49/597; C07C49/603; C07C49/607; B01J23/00; B01J23/06; B01J23/40; B01J23/72; B01J23/888; B01J35/10; C07B61/00; C07C45/00; C07C49/00; B01J23/00; B01J23/06; B01J23/40; B01J23/72; B01J23/76; B01J35/00; (IPC1-7): B01J23/06; B01J23/72; B01J23/80; B01J23/888; C07C45/65; C07C49/587; C07C49/597; C07C49/607; B01J23/72; B01J101/42; B01J23/06; B01J103/18; B01J23/72; B01J105/12; B01J23/40; B01J101/50*

- european: C07C45/65

Application number: DE19991011169 19990312

Priority number(s): DE19991011169 19990312

Also published as:

 WO0055108 (A1)
 EP1161409 (A1)
 US6433229 (B1)
 EP1161409 (A0)
 EP1161409 (B1)

Report a data error here

Abstract of DE19911169

The invention relates to a method of producing cyclic, alpha, beta -unsaturated ketones of formula (II) by dehydrating cyclic ketones of formula (I), in which n is a number from 1 to 10 and which can be optionally substituted, at an elevated temperature in the presence of catalysts in the gas phase. Said method is characterized in that the reaction is carried out in the absence of oxygen or in the presence of less than 0.5 mol oxygen/mol of compound (I) at temperatures of 250 to 600 DEG C and with catalysts with a BET surface greater than 0.5 m²/g.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 11 169 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 11 169.3
㉔ Anmeldetag: 12. 3. 1999
㉕ Offenlegungstag: 14. 9. 2000

㉙ Int. Cl. 7:
C 07 C 45/65
C 07 C 49/597
C 07 C 49/587
C 07 C 49/607
// B01J 23/06,
23/80(B01J 23/72,
101:42)(B01J 23/06,
103:18)B01J
23/72(B01J 23/72,
105:12)(B01J 23/40,
101:50)B01J 23/888

DE 199 11 169 A 1

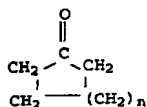
㉚ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉛ Erfinder:
Fischer, Rolf, Dr., 69121 Heidelberg, DE; Pinkos,
Rolf, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE

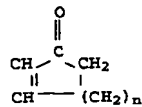
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉜ Verfahren zur Herstellung cyclischer alpha, beta-ungesättigter Ketone

㉝ Verfahren zur Herstellung von cyclischen, α,β -ungesättigten Ketonen der Formel II durch Dehydrierung von cyclischen Ketonen der Formel I



(I)



(II)

in denen n eine der Zahlen 1 bis 10 bedeutet und die gegebenenfalls substituiert sein können, bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Abwesenheit von Sauerstoff oder in Anwesenheit von weniger als 0,5 mol Sauerstoff/mol der Verbindung I bei Temperaturen von 250 bis 600°C und mit Katalysatoren mit einer BET-Oberfläche größer 0,5 m²/g durchgeföhrt.

DE 199 11 169 A 1

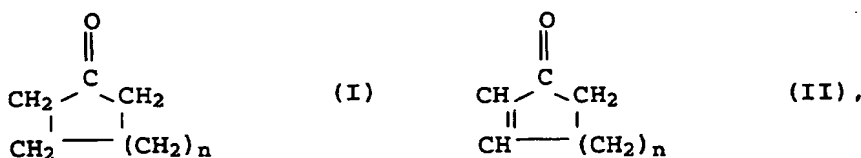
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen, α,β -ungesättigten Ketonen durch Dehydrierung cyclischer Ketone bei erhöhter Temperatur in Abwesenheit von Sauerstoff oder weniger als 0,5 mol Sauerstoff pro mol Ausgangsketon in Gegenwart von Katalysatoren die eine BET-Oberfläche von mindestens 0,5 m²/g aufweisen.

Die Herstellung von cyclischen α,β -ungesättigten Ketonen aus den entsprechenden gesättigten Ketonen in der Gasphase ist z. B. für den Fall Cyclopentenon von F. Delles, J. Am. Chem. Soc. 91, 27 (1969) durch unkatalysierte Gasphasen-Pyrolyse bei 532 bis 581°C im Vakuum beschrieben. Allerdings sind die erzielbaren Cyclopentenon-Ausbeuten bzw. Selektivitäten sehr gering, da Zersetzungen vorherrschen.

Aus US 3 364 264 ist ferner die Umsetzung von Ketonen zu Enonen in der Gasphase an Oxidationskatalysatoren in Gegenwart von mindestens einem Mol Sauerstoff pro Mol Keton bekannt. Aus den Beispielen geht nicht hervor, welche Ausbeuten bzw. Selektivitäten erreicht werden, da Angaben über Gesamtumsatz oder Nebenprodukte fehlen. Unabhängig von den tatsächlich gegebenenfalls zu erzielenden Ausbeuten hat dieses Verfahren den grundsätzlichen Nachteil bei der Übertragung in den technischen Maßstab, daß besondere Sicherheitsmaßnahmen erforderlich sind, da man bei der Dosierung der großen Sauerstoffmengen in der Nähe oder innerhalb der Explosionsgrenzen arbeitet.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, mit dem man cyclische α,β -ungesättigte Ketone in technisch einfacher Weise in der Gasphase in hohen Ausbeuten kontinuierlich herstellen kann, ohne daß die Gefahr einer unkontrollierten Zersetzung besteht.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung, insbesondere der kontinuierlichen Herstellung von cyclischen, α,β -ungesättigten Ketonen der Formel II durch Dehydrierung von cyclischen Ketonen der Formel I



in denen n eine der Zahlen 1 bis 10 bedeutet und die gegebenenfalls substituiert sein können, bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren in der Gasphase, wobei man die Umsetzung in Abwesenheit von Sauerstoff oder in Abwesenheit von weniger als 0,5 mol Sauerstoff/mol der Verbindung I bei Temperaturen von 250 bis 600°C und mit Katalysatoren mit einer BET-Oberfläche größer 0,5 m²/g durchführt.

Die cyclischen Enone bzw. Ketone der Formel II und I können an den Ring-C-Atomen noch Substituenten tragen. Solche Substituenten sind z. B. Alkyl- oder Arylreste. Bevorzugte Ausgangs-Ketone sind Cyclohexanon und insbesondere Cyclopentanon.

Die Umsetzung wird bevorzugt in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt, jedoch kann die Umsetzung auch mit gewissen Mengen Sauerstoff, z. B. mit bis zu 0,2 mol Sauerstoff pro mol Keton durchgeführt werden.

Die Reaktionstemperaturen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen im allgemeinen zwischen 250 und 600°C, bevorzugt bei 300 bis 575°C und insbesondere bei 350 bis 550°C. Der Reaktionsdruck beträgt im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 bar, bevorzugt 0,5 bis 6 bar und insbesondere 0,9 bis 3 bar.

Die Umsetzung der cyclischen Ketone kann mit oder ohne Trägergas erfolgen. Sofern mit Trägergas gearbeitet wird, werden inerte Gase wie z. B. Methan, Stickstoff oder Argon verwendet.

Soll Sauerstoff zudosiert werden, so wird dies entweder durch Dosierung von Luft oder von Mischungen von Luft mit Inertgas oder mit reinem Sauerstoff bzw. Mischungen von Sauerstoff mit Inertgasen vorgenommen. Dabei sollte das Mol-Verhältnis Sauerstoff zu Keton in der Regel 0,1 nicht übersteigen. Bevorzugt liegt das Molverhältnis unter 0,01, besonders bevorzugt wird in Abwesenheit von Sauerstoff gearbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden. Die Wassermenge ist im allgemeinen unkritisch, liegt aber bevorzugt zwischen 0,01 bis 1 kg, besonders bevorzugt zwischen 0,05 bis 0,2 kg Wasser pro kg cyclischem Keton. Der Zusatz Wasser bewirkt im allgemeinen eine Verlängerung der Katalysatorstandzeit.

Als Katalysatoren eignen sich prinzipiell alle Feststoffe, die sich unter den Reaktionsbedingungen nicht verändern, mit einer BET-Oberfläche über 0,5 m²/g. Bevorzugte Katalysatoren haben Oberflächen über 1 m²/g. Nach oben sind der BET-Oberfläche prinzipiell keine Grenzen gesetzt, doch wird aus praktischen Erwägungen die BET-Oberfläche in der Regel 2000 m²/g nicht überschreiten. Demgemäß beträgt die BET-Oberfläche der erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren im allgemeinen 0,5 bis 2000, bevorzugt 1 bis 500 und insbesondere 2 bis 200 m²/g.

Als Katalysatormassen kommen insbesondere oxidische Materialien in Betracht. Dies sind vor allem Katalysatoren, die Oxide der Elemente der Gruppen 2 bis 14 des Periodensystems der Elemente enthalten oder aus diesen bestehen.

Beispiele hierfür sind Magnesiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Chrom-III-oxid, Kobaltoxid, Kupferoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid und Siliciumdioxid.

Die Oxide können einheitlich oder gemischt sein. Verschiedene Oxide können durch gemeinsame Fällung homogene Mischoxide bilden oder in mechanischer Mischung vorliegen.

Weiterhin sind als katalytisch wirkende Grundmaterialien mit großer Oberfläche Aktivkohle oder Siliciumnitrid zu nennen.

Die vorgenannten katalytischen Materialien mit großer Oberfläche können noch, z. B. in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, Verbindungen aus Elementen der 1., 15. und 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente enthalten. Diese Elemente sind z. B. Na, K, P oder S. in der Regel in Form der Oxide.

Schließlich können, vor allem auf die genannten oxidischen Grundmaterialien noch metallische Komponenten, bevor-

DE 199 11 169 A 1

zugt ebenfalls in Form der Oxide, der 7. bis 11. Gruppe des Periodensystems der Elemente aufgebracht sein. Beispielsweise sind dafür Rhenium, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer und Silber zu nennen.

Im einzelnen kommen dabei z. B. folgende Katalysatoren in Betracht: CuO, AgO, PdO, NiO, Mn_2O_3 oder Re_2O_7 auf ZnO, CaO, BaO, SiO_2 oder Al_2O_3 .

Die Herstellung dieser Katalysatoren erfolgt in an sich bekannter Weise, z. B. durch Tränken und Calcinieren oder durch Fällen von Hydroxiden oder Carbonaten und Calcinieren, wie dies z. B. in Charles N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2. Aufl., New York Mc Graw-Hill, beschrieben ist. Das erfindungsgemäße Verfahren kann über fest angeordneten oder bewegten Katalysatoren durchgeführt werden. Beispiele für geeignete Reaktortypen sind Festbett-Reaktoren, Wirbelbett-Reaktoren und Riser-Reaktoren.

Sofern die Katalysatoraktivität, z. B. durch organische Ablagerung, nachläßt, kann im allgemeinen der Katalysator auf anorganischer Basis durch Abbrennen der Ablagerungen vollständig regeneriert werden, z. B. bei 400 bis 500°C mit Luft.

Die Umsetzung kann in geradem Durchgang erfolgen, wobei das entstehende Produktgemisch anschließend aufgearbeitet wird und gegebenenfalls nicht umgesetzter Edukt wieder zurückgeführt wird, oder das Reaktionsprodukt kann vor Aufarbeitung nochmals in den Reaktor zurückgeführt werden, um den Umsatz zu erhöhen.

Cyclische Enone wie z. B. Cyclopentenon oder Cyclohexenon sind gesuchte Zwischenverbindungen zur Herstellung von Pharmawirkstoffen oder Pflanzenschutzmitteln.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, aber nicht eingeschränkt. Die %-Angaben in den Beispielen wurden durch gaschromatographische Analyse ermittelt.

Beispiel 1

In ein Quarzrohr mit außenliegender Elektroheizung wurden ca. 100 ml ZnO (BET-Oberfläche 15 m²/g; 3 × 5 mm Stränge) und über den Katalysatorsträngen ca. 100 ml Glasringe als Verdampfungszone gefüllt. Der Reaktor wurde mittels Elektroheizung auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und es wurde ein Gasstrom von 20 NL/Stunde Stickstoff eingestellt. Danach wurden ca. 20 ml/ Stunde Cyclopentanon in Rieselfahrweise eingetragen. Der gasförmige Reaktorausstrag wurde mittels einer Wasserkühlung kondensiert, das aufgefangene Produkt anschließend gaschromatographisch analysiert. In Tab. 1 sind die Reaktionstemperaturen sowie die dabei erhaltenen Reaktorausstragszusammensetzungen (Gew.-%) wiedergegeben.

Beispiele 2-7

Man verfuhr wie in Beispiel 1 beschrieben unter Verwendung der in Tabelle 1 angegebenen weiteren Katalysatoren, und erhielt die dort wiedergegebenen Ergebnisse. In Beispiel 5 wurden zusätzlich zu 20 NL/h Stickstoff noch 4 NL/h Luft zudosiert. Die in Beispiel 5 verwendeten Cu-Ringe wurden vor der Reaktion bei 500°C mit Sauerstoff behandelt. In Beispiel 7 wurde Cyclopentanon eingesetzt, das 5% Wasser enthielt.

DE 199 11 169 A 1

Tabelle 1

Bei- spiel	Katalysator	Temperatur	Cyclopentanon	Cyclopentenon
1	ZnO BET-Oberfläche 15 m ² /g	400	42	7,1
		450	77	16
		500	67	29
2	CuO (20%) / ZnO (80%) BET-Oberfläche 15 m ² /g	350	66	6,2
		400	61	25,3
		450	66	26,9
3	CuO (17,5%) / SiO ₂ BET-Oberfläche 29 m ² /g	500	57	32,5
		350	70	4,8
		400	68	10,4
4	CaO (44%) / ZnO (56%) BET-Oberfläche 15 m ² /g	450	66	21
		500	63	26
		400	76	11
5	Cu-Ringe BET-Oberfläche 1 m ² /g	450	68	28
		500	56	39
		450	96,7	2,7
6	CuO (10%) / Aktivkohle BET-Oberfläche 1000 m ² /g	500	92,2	6,6
		400	90,4	3,5
		450	83,4	7,6
7	ZnO BET-Oberfläche 15 m ² /g	500	72,8	18,9
		450	89	10,5
		400	79	8,5
8	Pd (9,5%) / Pt (0,5%) / ZrO ₂ BET-Oberfläche 70 m ² /g	400	93,7	3,1
		400	93,7	3,1
		400	93,7	3,1
9	Fe ₂ O ₃ (77%) / K ₂ O (12,5%) / WO ₃ (3,8%) / Ce ₂ O ₃ (4,7%) / CaO (2%) BET-Oberfläche 3,5 m ² /g	400	93,7	3,1
		400	93,7	3,1
		400	93,7	3,1

Beispiel 10

Analog Beispiel 1 wurde an 100 ml ZnO Cyclopentanon bei 500 W umgesetzt. Nach ca. 48 h Laufzeit und einer Zu-
 laufmenge von ca. 1 Liter wurden im Austrag 85,1 Gew.-% Cyclopentanon und 14,5 Gew.-% Cyclopentenon gefunden.
 Die gesammelten Austräge wurden bei 1013 mbar an einer 40 cm Füllkörperkolonne aufdestilliert. Es wurde Cyclopentenon mit einer Reinheit von ca. 99,6% erhalten.

Beispiel 11

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde Cyclopentanon an ZnO bei 4000C umgesetzt. Nach einer Einfuhrphase von 0,5 h wurde Reaktionsprodukt über ca. 20 h gesammelt. Es hatte folgende Zusammensetzung: Cyclopentanon 95,1 Gew.-%, Cyclopentenon 4,2 Gew.-%. Anschließend wurde dieses Produktgemisch nochmals eingesetzt. Im Reaktionsaustrag fanden sich 92,5% Gew.-% Cyclopentanon und 6,6 Gew.-% Cyclopentenon.

Beispiel 12

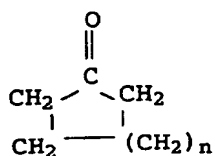
Entsprechend den Angaben des Beispiels 2 (CuO/ZnO; BET-Oberfläche 15 m²/g) wurde Cycloheptanon bei 400°C

DE 199 11 169 A 1

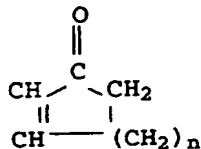
umgesetzt. Im Austrag wurden 95 Gew.-% nicht umgesetztes Edukt, 1 Gew.-% Cycloheptonon und 1,3 Gew.-% Kresol sowie weitere mengenmäßig unbedeutende Produkte gefunden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cyclischen, α,β -ungesättigten Ketonen der Formel II durch Dehydrierung von cyclischen Ketonen der Formel I



(I)



(II) ,

in denen n eine der Zahlen 1 bis 10 bedeutet und die gegebenenfalls substituiert sein können, bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren in der Gasphase, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung in Abwesenheit von Sauerstoff oder in Anwesenheit von weniger als 0,5 mol Sauerstoff/mol der Verbindung I bei Temperaturen von 250 bis 600°C und mit Katalysatoren mit einer BET-Oberfläche größer 0,5 m²/g durchführt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Abwesenheit von Sauerstoff oder in Gegenwart von weniger als 0,2 mol Sauerstoff/mol der Verbindung der Formel I durchführt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Abwesenheit von Sauerstoff oder in Gegenwart von weniger als 0,1 mol Sauerstoff/mol der Verbindung der Formel I durchführt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Drücken zwischen 0,1 und 10 bar durchführt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Wasser durchführt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart oxidischer Katalysatoren durchführt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Katalysatoren durchführt, die Oxide der 2. bis 14. Gruppe des Periodensystems der Elemente enthalten oder aus diesen bestehen.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Katalysatoren durchführt, die zusätzlich Elemente der 7. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder deren Oxide aufgebracht enthalten.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als cyclisches Ausgangsketon der Formel I Cyclopentanon verwendet.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als cyclisches Ausgangsketon der Formel I Cyclohexanon verwendet.

- Leerseite -